



## MoSiBTiC合金のミクロ組織と高温強度

著者	鎌田 詩歩
号	63
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第5634号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00127632">http://hdl.handle.net/10097/00127632</a>

氏 名	かまた しほ
授 与 学 位	鎌 田 詩 歩
学位授与年月日	博士 (工学)
学位授与の根拠法規	平成31年3月27日
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻
指 導 教 員	MoSiBTiC 合金のミクロ組織と高温強度
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 吉見 享祐
	主査 東北大学教授 吉見 享祐 東北大学教授 千葉 晶彦
	東北大学教授 佐藤 裕

## 論 文 内 容 要 旨

### 1. 序論

航空機エンジンの熱効率向上の観点から、タービンブレード材として使用されている Ni 基超合金の耐用温度 (1117°C) を凌駕する新規な超高温材料の開発が強く求められている<sup>1,2)</sup>。セラミックス基複合材料 (CMC) は、比重が Ni 基超合金の 1/3 でありながらその耐用温度が 1300°C を超えていることから、Ni 基超合金に替わる新規な超高温材料として大いに注目を浴びているものの、直ちに Ni 基超合金の代替材料と成ることは考え難い<sup>3)</sup>。新規な超高温材料の候補として、Mo-Si-B 三元系合金が挙げられる。Mo-Si-B 三元系合金は、高融点であること、また優れた高温強度を発揮するといった特徴を有する。一方この合金系の実用化に際する問題点として、高温強度と破壊靱性の両立が難しいことが挙げられる。近年 Yoshimi らによって、Mo-Si-B 三元系合金に TiC を添加した MoSiBTiC 合金が開発され、上述の問題点を克服したことが報告された<sup>4,5)</sup>。本研究では、これまで MoSiBTiC 合金に対して、系統的な高温強度の調査および高温クリープ特性の調査がなされていないことに着目し、MoSiBTiC 合金の高温強度の評価並びに高温変形機構の解明を行い、MoSiBTiC 合金の更なる高温化・高強度化を保証する材料学的根拠を明示することを目的とした。

### 2. MoSiBTiC 合金の高温圧縮挙動

MoSiBTiC 合金 (65Mo-5Si-10B-10Ti-10C at.%) とその比較材として派生形 MoSiBTiC 合金 (70Mo-5Si-10B-7.5Ti-7.5C at.%) をアーク溶解法にて作製したのち、1800°C、24 時間の熱処理を施した。得られた熱処理材のインゴットから、 $2 \times 2 \times 4\text{mm}^3$  の寸法を有する角柱試験片をワイヤー放電加工機を用いて切り出し、高温圧縮挙動を 1100–1600°C、 $2.1 \times 10^{-1} - 2.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  の条件下で系統的に調査した。これら圧縮試験の結果から、MoSiBTiC 合金は広い温度範囲で商用耐熱 Mo 基合金や Mo-Si-B 三元系合金よりも優れた高温圧縮強度を有することが明らかになった。また、得られたピーク応力を合金の密度で割ることで算出した比強度

においても Mo 基合金に低密度な TiC を添加した効果により, Ni 基超合金や TiAl 合金の比強度よりも広い温度範囲において優れていることが明らかになった。

次に, ピーク応力とひずみ速度の関係から得られるピーク応力のひずみ速度感受性指数  $m$  を算出し,  $m$  値の違いから, ひずみ速度域を 3 つの領域に区分した。それぞれのひずみ速度領域における高温圧縮変形後の試験片に対して, 詳細なミクロ組織観察を行った。ひずみ速度域が高温・低ひずみ速度になるに伴い, 塑性できる構成相が  $\text{Mo}_{\text{ss}}$ ,  $\text{T}_2$ , 次いで  $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}$  と増加していることが明らかになった。

### 3. MoSiBTiC 合金の高温引張クリープ挙動

引張試験制御装置, 真空炉, 非接触ひずみ測定装置, グラファイト製引張治具によって構成されるオリジナルの高温引張クリープ試験装置を用いて, 1350–1600°C, 50–300 MPa の条件下で MoSiBTiC 合金の高温引張クリープ特性を系統的に調査した。Monkman-Grant の関係や Larson-Miller パラメーターを用いて, 本研究で得られた破断データや 1%クリープひずみを整理した。これらの整理から導出される MoSiBTiC 合金の耐用温度は 1360°C であり, 既存の Ni 基超合金の耐用温度<sup>6)</sup>を 200°C 上回ることが明らかになった。さらに, B. P. Bewlay らによれば<sup>7)</sup>, タービンエンジンに求められるクリープ特性の目標は, 1200°C, 170 MPa の条件下で 1%クリープひずみ到達時間が 125 時間よりも長いこととされており, MoSiBTiC 合金はこの開発目標をも上回ることも明らかになった。

ひずみ速度–ひずみ曲線から, MoSiBTiC 合金は遷移クリープと緩やかな加速クリープから成る非定常クリープ曲線を示した。緩やかな加速クリープ域において, 動的再結晶を示唆するときに特有なひずみに対するひずみ速度の振動が頻繁に観測された。この結果は,  $\text{Mo}_{\text{ss}}$  相が動的再結晶をしていることを示唆している。また, 破断ひずみと負荷応力<sup>8)</sup>の関係から, 負荷応力の低下に伴い破断ひずみが大きくなる傾向が得られた。さらに, MoSiBTiC 合金の破断ひずみは, Jain と Kumar によって報告されている Mo–Si–B 合金の破断ひずみ<sup>8)</sup>よりも 2 倍程大きいことも示された。

最小ひずみ速度と負荷応力の関係 (Norton プロット) から, 応力指数  $n$  は 3 の領域とそれよりも大きくなる領域の 2 種類の  $n$  の領域が存在する。さらに, 最小ひずみ速度と温度の逆数の関係 (Arrhenius プロット) から, MoSiBTiC 合金のクリープの見かけの活性化エネルギーは 550 kJ/mol であり, 純 Mo の自己拡散の活性化エネルギー, 460 kJ/mol<sup>9)</sup>よりも高いことが明らかになり,  $\text{Mo}_{\text{ss}}$  相の自己拡散以外の変形機構が存在していることが示唆された。MoSiBTiC 合金のクリープ挙動から MoSiBTiC 合金の高温クリープ変形中には, 1)  $\text{Mo}_{\text{ss}}$  相の動的再結晶が進行していること, 2)  $\text{T}_2$  相および  $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}$  相が塑性変形していること, 3) 異相界面すべりが発生していることが考えられた。

#### 4. MoSiBTiC 合金の高温引張クリープ変形中に発達する変形マイクロ組織の解析

これまで、様々な研究者が Mo-Si-B 合金系のクリープ特性を報告しているが、2 相以上の構成相を有する本合金系のマイクロ組織が複雑なことから、その変形マイクロ組織の調査・解析は十分になされておらず、Mo-Si-B 合金系のクリープ変形機構は明らかになっていない。そこで、MoSiBTiC 合金に対して 1500°C、137 MPa の条件下でクリープ中断試験を行い、クリープひずみ量の変化に伴うマイクロ組織の変化を詳細に調査した。所望のクリープひずみ量に達したところで、直ちに除荷および炉冷を行うことで、クリープ中断試験を行った。

クリープひずみ量の異なる試験片のゲージ部に対して SEM、TEM および EBSD を用いたマイクロ組織を行ったところ、Mo<sub>ss</sub> 相において動的回復・再結晶の発達が明らかになった。このことから、MoSiBTiC 合金においては、Mo<sub>ss</sub> 相が優先的に塑性変形する転位クリープであったことが示された。T<sub>2</sub> 相および(Ti,Mo)C 相においては、Mo<sub>ss</sub> 相程ではないもののクリープ変形によって局所的に塑性変形していることが明らかになった。特に T<sub>2</sub> 相は、遷移クリープ域においてサブグレイン・サブバウンダリーの発達が観察されたことから、最小クリープ速度到達前に塑性変形していることが明らかになった。また、Mo<sub>ss</sub> 相と塑性変形能が異なると考えられる T<sub>2</sub> および(Ti,Mo)C 相界面においてボイドの発生割合が多かったことから、これらの異相界面において、異相界面すべりが起きていることが強く示唆された。

比較材として 1400°C、250 MPa 破断材 ( $\epsilon_R \sim 36\%$ ) の試験片に対して、SEM によるゲージ部のマイクロ組織観察を行ったところ、(Ti,Mo)C 相が頻繁に破砕していた。これは 1500°C、137 MPa 破断材 ( $\epsilon_R \sim 72\%$ ) ではほとんど観察されなかった。破断ひずみが小さくなる高応力側では、熱エネルギーの寄与が低減することで Mo<sub>ss</sub> 相の加工硬化が著しく進行することで Mo<sub>ss</sub> 相内に(Ti,Mo)C 相が破砕する程の塑性ひずみが蓄積したものと考えられた。

#### 5. MoSiBTiC 合金の高温変形機構

Mo<sub>ss</sub>、T<sub>2</sub>、TiC 単相のそれぞれのクリープデータ<sup>8, 10 - 12)</sup>を用いて、複合材における高温変形のモデルから MoSiBTiC 合金のクリープ変形機構を考察した。MoSiBTiC 合金は、より高温かつ変形速度が遅くなる領域の高温変形において、Mo<sub>ss</sub> 相に加えて T<sub>2</sub> 相と(Ti,Mo)C 相も塑性変形可能となり、特に低温・低応力側でより優れた高温強度を発揮するものと考えられた。MoSiBTiC 合金において最小クリープ速度が最も遅い構成相は T<sub>2</sub> 相であること、マイクロ組織観察結果から T<sub>2</sub> 相は遷移クリープ域において塑性変形していたことから、MoSiBTiC 合金の最小クリープ速度は、T<sub>2</sub> 相のクリープ速度に律速されているものと考えられた。

MoSiBTiC 合金の高温変形における変形マイクロ組織の特徴から、本合金の更なる高温化・高強度化に向けたマイクロ組織制御の方針として、1) Mo<sub>ss</sub> 相の動的再結晶を抑制すること、2) 異相界面強度を上げ、かつ異相界面の面積を減らすこと、の 2 点を指摘した。

## 6. 結論

各章で得られた知見を総括した.

## 参考文献

- 1) J.-C. Zhao and J.H. Westbrook, *MRS Bull.*, **28** (2003) 622 – 630.
- 2) J. H. Perepezko, *Science*, **326** (2009) 1068 – 1069.
- 3) (財) 航空機国際共同開発推進基金 平成 29 年度 航空機等に関する技術は衣鉢同行調査報告書.
- 4) S. Miyamoto *et. al.*, *Metall. Mater. Trans. A*, **45A** (2014) 1112 – 1123.
- 5) T. Moriyama *et. al.*, *Intermetallics*, **84** (2017) 92 – 102.
- 6) K. Kawagishi and H. Harada: *Materia Japan*, **52** (2013) 445 – 449.
- 7) B. P. Bewlay *et. al.*, *MSR Bull.*, **28** (2003) 646 – 653.
- 8) P. Jain and K. S. Kumar, *Acta Mater.*, **58** (2010) 2124 – 2142.
- 9) K. Maier *et al.*, *Inter. Journal of Mater. Res.*, **70** (1979) 271 – 276.
- 10) W. H. Cubberly *et al.*, *Metals Handbook*, (ASTM Handbook Committee, 1979).
- 11) T. Hayashi *et al.*, *Intermetallics*, **12** (2004) 699 – 704.
- 12) S. Tsurekawa *et al.*, *J. Jpn. Inst. Met.*, **54** (1990) 888 – 894.

# 論文審査結果の要旨

本論文は、近年、超高温材料として開発された MoSiBTiC 合金の超高温強度の評価ならびに超高温変形機構の解明を試み、当該合金のさらなる高温化・高強度化を保证する材料科学的根拠を明示することを目的として行われた研究をまとめたものである。

第1章では、耐熱材料に関する背景と新規超高温材料の創製に向けた社会からの要請がまとめられている。

第2章では、MoSiBTiC 合金の 1100–1600°C の温度範囲における高温圧縮挙動に対して系統的な実験的研究を実施した結果を整理し、当該合金の変形速度に依存した高温強度をまとめている。MoSiBTiC 合金は、1100°C 以上で比較的良好な可塑性を有し、応力-ひずみ曲線から降伏直後に変形応力はピークを示した後に緩やかに低下することを示した。そこで、ピーク応力のひずみ速度依存性を変形温度で整理したところ、ひずみ速度感受性指数  $m$  の違いによって変形領域を高・中・低の3つのひずみ速度領域で区分できることを明らかにした。高ひずみ速度領域では、構成相である Mo 固溶体のみが塑性変形可能であったのに対し、中ひずみ速度領域では  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  相も、さらに低ひずみ速度領域では (Ti, Mo)C 相も塑性変形能を示すことを見出し、構成相の可塑性に対する強いひずみ速度依存性を明らかにした。

第3章では、引張試験制御装置、雰囲気制御超高温炉、非接触ひずみ測定装置、グラフアイト製引張治具等から構成されるオリジナルな超高温引張クリープ試験システムを用いて、1350–1600°C、50–300 MPa の条件下で MoSiBTiC 合金の超高温引張クリープ特性を系統的に調査し、その挙動をまとめている。これは、MoSiBTiC 合金の超高温クリープ特性をまとめた世界で最初の成果である。クリープ破断ひずみを Larson-Miller 因子と負荷応力の関係でまとめた結果、耐熱材料の1つの開発指標である 137 MPa にて破断寿命が 1000 時間となる耐熱温度は、MoSiBTiC 合金の場合 1360°C となることを示した。これは、最新世代の Ni 基単結晶超合金のそれよりも 200°C 以上も高い。また、実施された試験条件のほとんどで、応力指数  $n$  はおよそ 3、クリープの見かけの活性化エネルギーは 550 kJ/mol となることを示した。

第4章では、第3章で実施された MoSiBTiC 合金の 1500°C、137 MPa における超高温引張クリープ試験材に対して変形マイクロ組織の解析を進め、クリープ変形機構に関する考察を与えた。上条件でクリープ変形させた MoSiBTiC 合金は、Mo 固溶体に塑性変形が集中しており、クリープひずみの増加に伴い Mo 固溶体中の転位クリープによって転位密度が増加し、その結果動的再結晶による結晶粒微細化が進行することを突き止めた。また、 $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ 、(Ti, Mo)C 相それぞれも局所的に転位密度の増加や亜粒界の発達を確認した。Mo 固溶体と他の2相の異相界面ではボイドの生成・成長が顕著であったことから、両者の塑性変形能の違いを補うように異相界面すべりが起こっているものと考え、これらがクリープ変形の素過程であることを主張した。

第5章では、第2章から4章までで得られた実験結果に基づいて、考えられうる MoSiBTiC 合金のクリープ変形機構について議論し、これをまとめた。

以上のように、本論文では極めて複雑なマイクロ組織を有する最先端の超高温材料に対して、超高温強度と変形挙動を高精度な実験に基づいて系統的に調査・解析・検討がなされており、極めて高いクォリティーの研究が実施されそれがまとめられている。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。